

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001303250 A

(43) Date of publication of application: 31.10.01

(51) Int. Cl

C23C 16/26  
C01B 31/02  
// H01J 9/02

(21) Application number: 2001073546

(22) Date of filing: 15.03.01

(30) Priority: 15.03.00 KR 2000 200013039

(71) Applicant: SAMSUNG SDI CO LTD RI EISHO

(72) Inventor: RI EISHO  
LEE NAE-SUNG  
KIN SHOMIN

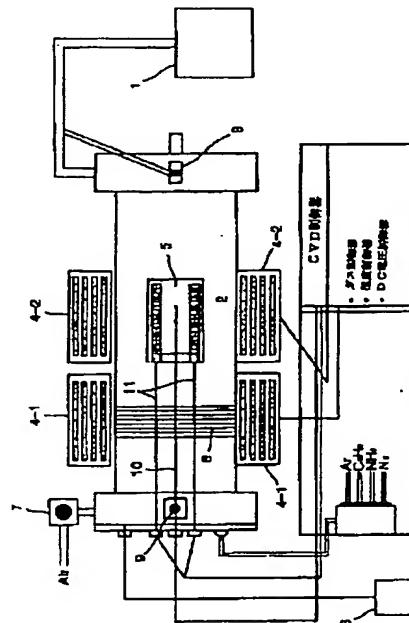
(54) VAPOR DEPOSITION METHOD FOR  
PERPENDICULARLY ORIENTING CARBON  
NANOTUBE UTILIZING  
LOW-PRESSURE-DC-THERMAL CHEMICAL  
VAPOR DEPOSITION PROCESS

nanotube so as to face each other apart a prescribed distance, then impressing DC voltage therebetween to crack the gaseous hydrocarbon subjected to the catalytic thermal cracking described above.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for perpendicularly orienting a pure carbon nanotube through a low-temperature-thermal chemical vapor deposition process on a large-area substrate consisting of glass or silicon at a low temperature.

SOLUTION: This thermal chemical vapor deposition process for growing the carbon nanotube on the substrate by utilizing gaseous hydrocarbon includes a first step of passing the gaseous hydrocarbon through a meshed structure which consists of at least one materials among Ni, Fe, Co, Y, pd, Pt and Au or their alloys or is deposited by evaporation with these substances on the surface to effect the catalytic thermal cracking of the gaseous hydrocarbon at 2600°C and a second step of disposing the substrate for electrodes which consists of at least one materials among the Ni, Fe, Co, Y, pd, Pt and Au or their alloys or is deposited by evaporation with these substances on the surface and the substrate for growing the carbon



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-303250

(P2001-303250A)

(43)公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 23 C 16/26  
C 01 B 31/02  
// H 01 J 9/02

識別記号  
101

F 1  
C 23 C 16/26  
C 01 B 31/02  
H 01 J 9/02

テマコト<sup>7</sup> (参考)  
101 F  
B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-73546(P2001-73546)  
(22)出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)  
(31)優先権主張番号 2000-13039  
(32)優先日 平成12年3月15日 (2000.3.15)  
(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(71)出願人 590002817  
三星エスディアイ株式会社  
大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞  
575番地  
(71)出願人 501104568  
李 永▲照▼  
大韓民國 全羅北道 全州市 德津区 松  
川洞 536番地 双龍アパート 201棟  
604号  
(74)代理人 100064414  
弁理士 磯野 道造

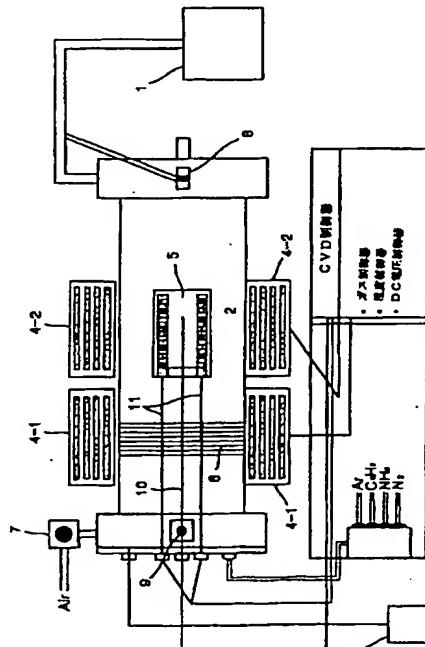
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低圧-DC-熱化学蒸着法を利用したカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法

(57)【要約】

【課題】 低温でガラスやシリコンよりなる大面積の基板上に低温-DC-熱化学蒸着方法を通じて純粋なカーボンナノチューブを垂直配向する方法を提供する。

【解決手段】 炭化水素ガスをNi、Fe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金のうち少なくとも一つの物質よりなるか、前記物質が表面上に蒸着されたメッシュ状の構造物に通過させて600°C以下の温度で炭化水素ガスを触媒熱分解させる第1段階と、Ni、Fe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金のうち少なくとも一つの物質よりなるか、前記物質が表面上に蒸着された電極用基板とカーボンナノチューブ成長用基板とを所定距離だけ離隔させて対向させた後、これらの間にDC電圧を印加して前記触媒熱分解された炭化水素ガスを分解させる第2段階とを含むことを特徴とする炭化水素ガスを利用して基板上にカーボンナノチューブを成長させる熱化学蒸着方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素ガスを利用して基板上にカーボンナノチューブを成長させる熱化学蒸着方法において、炭化水素ガスをNi、Fe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金のうち少なくとも一つの物質よりもなるか、前記物質が表面上に蒸着されたメッシュ状の構造物に通過させて600°C以下の温度で炭化水素ガスを触媒熱分解させる第1段階と、

Ni、Fe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金のうち少なくとも一つの物質よりもなるか、前記物質が表面上に蒸着された電極用基板とカーボンナノチューブ成長用基板とを所定距離だけ離隔させて対向させた後、これらの間にDC電圧を印加して前記触媒熱分解された炭化水素ガスを分解させる第2段階とを含むことを特徴とするカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法。

【請求項2】前記炭化水素ガスとして、メタンまたはエチレンまたはアセチレンまたはプロパンガスのうち少なくとも一つを選ぶことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法。

【請求項3】前記カーボンナノチューブ成長基板及び電極用基板は、数mm離れた状態でDC電圧を印加することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法。

【請求項4】前記電極用基板またはカーボンナノチューブ成長基板上にNiや、Fe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金をTiやTiNを先に蒸着した後に蒸着することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法。

【請求項5】前記カーボンナノチューブ成長時に、反応炉の内部の圧力を数mTorrまで下げるなどを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法。

【請求項6】前記カーボンナノチューブを成長させる前に、カーボンナノチューブ成長用基板のNi、Fe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金薄膜をNH<sub>3</sub>ガスを利用して前処理することを特徴とする請求項5に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法。

【請求項7】前記カーボンナノチューブ成長基板及び電極用基板を各々のホルダに多数枚置くが、同数だけ置き、各々の成長基板及び電極用基板が対向するように位置させ、フィードスローを通じてDC電圧を印加することを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は良質のFED(Field Emission Display)用カーボンナノチューブをシリコンやガラス基板の上部に低温で大面积に蒸着させるために低温-DC熱化学蒸着方法を利

用した純粹なカーボンナノチューブを垂直に配向させる方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、最近脚光を浴びている物質であって、中空であり、直径が数十nm以下であり、長手の形状をしている。また、化学的、力学的に安定した構造をもつて、FED用電子放出チップ物質として用いられる。カーボンナノチューブをFED用電子放出チップとして用いるためには、カーボンナノチューブを大面积の基板上に垂直に配向成長することが薦められる。従来には、このため印刷法(screen printing)が用いられてきたが、カーボンナノチューブを均一に分布させたり、或いは垂直に配列させ難いという問題点があった。

【0003】これに対し、カーボンナノチューブを垂直に直接成長させて、前記問題を解決しようとする研究が最近活発に行われつつある。カーボンナノチューブをガラスなどの基板上に大面积で垂直成長できれば、FEDに直接応用してターンオン電圧を下げることができ、工程を短縮させて生産費用を下げることができるという長所がある。

【0004】このような努力の一つである熱化学蒸着法を利用したカーボンナノチューブ成長法は、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHなどの炭化水素ガスを用いて高温で基板上にカーボンナノチューブを成長する方法である。しかし、この方法は、カーボンナノチューブの成長温度が900°C以上に高いという短所がある。

【0005】前述した短所を解決するために、Siやガラス基板上に転移金属を蒸着させて核グレーンを形成させると同時に、触媒の役目を行わせて成長温度を下げる方法が提案されているが、600°C以下の低温で大面积に均一に良質のカーボンナノチューブが得られ難いという問題点がある。そして、プラズマを利用した化学蒸着法を利用すれば、成長温度をある程度下げることはできるが、大面积のカーボンナノチューブが得られ難い。

【0006】今まで知られたように、熱化学蒸着装置を利用して約660°Cの基板温度下で約2"インチ(1インチ=2.54cm)までの面積にカーボンナノチューブを成長させることができた。また、パラジウム転移金属層を成長表面の近くに配置して触媒反応を起こすことにより、550°C以下の低い温度でカーボンナノチューブを得るのに成功したが、均一度が低下し、欠陥の多い、整列されてないカーボンナノチューブが得られる傾向にあった。

また、未だカーボンナノチューブに形成できなかった炭素粒子により、FED用電子放出材料として直接的に応用し難いという問題点がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みて成されたものであり、その目的は、従来の熱化学蒸着装置の短所であるカーボンナノチューブの低温成長の

難しさを改善して、良質のF E D用カーボンナノチューブをシリコンやガラス基板上に低温で大面積に成長させるところにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するためには、本発明では、炭化水素ガスを利用して基板上にカーボンナノチューブを成長させる熱化学蒸着方法において、炭化水素ガスをN i、F e、C o、Y、P d、P t、A uまたはこれらの合金のうち少なくとも一つの物質よりなるか、前記物質が表面上に蒸着されたメッシュ状の構造物に通過させて600°C以下の温度で炭化水素ガスを触媒熱分解させる第1段階と、N i、F e、C o、Y、P d、P t、A uまたはこれらの合金のうち少なくとも一つの物質よりなるか、前記物質が表面上に蒸着された電極用基板とカーボンナノチューブ成長用基板とを所定距離だけ離隔させて対向させた後、これらの間にDC電圧を印加して前記触媒熱分解された炭化水素ガスを分解させる第2段階とを含むことを特徴とするカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法を提供する（請求項1）。

【0009】本発明において、好ましくは、前記炭化水素ガスとして、メタンまたはエチレンまたはアセチレンまたはプロパンガスのうち少なくとも一つを選び、また、好ましくは、前記カーボンナノチューブ成長基板及び電極用基板は、数mm離れた状態でDC電圧を印加する。即ち、本発明によれば、前記炭化水素ガスとして、メタン、エチレン、アセチレンまたはプロパンガスのうち少なくとも一つを選ぶことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法（請求項2）、及び、前記カーボンナノチューブ成長基板及び電極用基板は、数mm離れた状態でDC電圧を印加することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法が提供される（請求項3）。

【0010】また、好ましくは、前記電極用基板またはカーボンナノチューブ成長基板上にN iや、F e、C o、Y、P d、P t、A uまたはこれらの合金を蒸着する場合、R F磁気スパッタリング法や電子ビーム蒸着法を利用して形成するが、T iやT i Nを基板上に先に蒸着した後に蒸着する。即ち、本発明では、前記電極用基板またはカーボンナノチューブ成長基板上にN iや、F e、C o、Y、P d、P t、A uまたはこれらの合金をT iやT i Nを先に蒸着した後に蒸着することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法が提供される（請求項4）。

【0011】本発明において、前記カーボンナノチューブ成長基板及び電極用基板を各々のホルダ上に同数だけ多数個配置でき、好ましくは、フィードスローを通じてDC電圧を印加させ、また、好ましくは、カーボンナノチューブの成長時に反応炉内の圧力を数m Torr（1

Torr = (101325/760) Pa）まで下げた状態で成長させる。さらに、好ましくは、カーボンナノチューブの成長前に、N H<sub>3</sub>ガスを用い、前記成長用基板を前処理する。即ち、本発明によれば、前記カーボンナノチューブ成長時に、反応炉の内部の圧力を数m Torrまで下げる特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法（請求項5）、及び、前記カーボンナノチューブを成長させる前に、カーボンナノチューブ成長用基板のN i、F e、C o、Y、P d、P t、A uまたはこれらの合金薄膜をN H<sub>3</sub>ガスを利用して前処理することを特徴とする請求項5に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法が提供される（請求項6）。また、本発明によれば、前記カーボンナノチューブ成長基板及び電極用基板を各々のホルダ上に同様だけ多数個配置し、各々の成長基板及び電極用基板が対向するように位置させ、フィードスローを通じてDC電圧を印加することを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブ垂直配向蒸着方法が提供される（請求項7）。

## 【0012】

【発明の実施の形態】図1に基づき、本発明による熱化学蒸着装置についてより詳細に説明する。図1は、前記発明の主要装置の概略図である。熱化学蒸着用装置は、反応炉である石英管2の周りに熱線が配置された加熱領域（heating zone）4-1、4-2があり、前記石英管2は真空ポンプ1で連結されている。ここで、前記石英管2はバージガス及び反応ガスを注入するためのガスラインに連結されている。前述のような熱化学装置は、一般的の真空装置と同様に、真空を測定するためのゲージ3、9と、温度を測定するための熱伝計、安定した圧力を保つためのバルブなどで構成されている。従来の熱化学蒸着法を利用してカーボンナノチューブを成長させる場合、C H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、またはC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などの炭化水素ガスを使用して高温で基板の上部にカーボンナノチューブを成長させた。しかし、この場合、成長温度が約900°C以上と高いので、低温成長に困難さがあった。本発明では、良質のF E D用カーボンナノチューブをシリコンやガラス基板の上部に低温で大面積で成長させるために、従来の熱化学蒸着装置がもつている短所であるカーボンナノチューブの低温成長の困難さを改善した。本発明では、触媒を使用して炭化水素ガスの分解温度を下げ、対向している両基板間にDC電圧を印加して低温成長時の遅いガス拡散の速度（分解されたガス内に存在するガスイオンをDC電圧により加速させること）を基板の垂直方向に促進させることにより、カーボンナノチューブの垂直成長を達成する2段階の触媒熱分解方法を提示する。

【0013】本発明は、（イ）触媒熱分解、（ロ）DC電圧印加を通じての2段階の触媒分解過程を経る。従って、600°C以下の低い温度でも良質のカーボンナノチュ

ーブを大面積のS i やガラス基板上に均一に垂直成長でき、長さを容易に調節できる。

【0014】図1は、本発明の主な装置概略図である。ここで、参考番号1はロータリーポンプであり、参考番号2は石英チャンバであり、参考番号3はコンベクターゲージであり、参考番号4-1は第1加熱領域であり、参考番号4-2は第2加熱領域であり、参考番号5は基板ホルダーであり、参考番号6は鉄メッシュであり、参考番号7はペント弁であり、参考番号8はスロットル弁であり、参考番号9は真空ゲージであり、参考番号10はサーモカップルであり、参考番号11はDC電極である。

【0015】本発明による2段階の触媒熱分解方法の一実施例について説明すれば、次の通りである。先ず、炭化水素ガスをNi、Fe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金のうち少なくともいずれか一つの物質よりなるか、前記物質が表面上に蒸着形成されたメッシュ状の構造物6に通過させて約400-500°Cの温度で炭化水素ガスを触媒熱分解させる(1段階)。ここで、前記物質は炭化水素ガスを吸着せず、炭化水素ガスを分解させて炭素粒子を生成させる触媒能力のある物質である。

【0016】次に、図2を参考として説明すれば、Ni、Fe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金のうち少なくともいずれか一つの物質よりなるか、前記物質が表面上に蒸着された電極用基板21とカーボンナノチューブ成長用基板22とを所定距離(d)だけ離隔させて対向させる。その後、電極用基板21の触媒物質を用いて、炭化水素ガスを低温で分解させ、また所定距離だけ離隔させた電極用基板21とカーボンナノチューブ成長用基板22との間にフィードスローを通じてDC電圧を印加し、炭化水素ガス24を分解させる(2段階)。

【0017】前記1段階では、メッシュ構造物を通じての炭化水素ガスの触媒熱分解のほかに、炭化水素ガスがメッシュ構造物を通過しつつガスが均一に分布されて基板に供給されるので、カーボンナノチューブの均一度が向上される。

【0018】前記NiやFe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金がカーボンナノチューブ成長中に剥がれる問題を解決できるように吸着力を高めるために、Siや酸化物基板などの平らな基板上にTiやTiNなどをRFマグネットロンスパッタや電子ビーム蒸着法を利用して1000°C以下で蒸着させる。その後、NiやFe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金などの触媒金属薄膜を同様の方法で1000°C以下に蒸着させるか、或いはこれらの物質よりなる基板を用いる。

【0019】炭化水素ガスを注入させる前に、NH<sub>3</sub>ガスを流し込んで、カーボンナノチューブ成長用基板上に

蒸着されたNiやFe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金の粒子の形状を調節してカーボンナノチューブの核グレーンを形成させる。その後、装置内部の圧力を数Torr以下に保ちつつ、炭化水素ガスは100sccm以下に調節する。また、NH<sub>3</sub>の量も100sccm以下に数十分の間流し込んで、カーボンナノチューブを成長させる。

【0020】図3(A)(B)は、一般的な熱化学蒸着法により成長させたカーボンナノチューブ及び上記の触媒物質が蒸着された電極用基板を用いて成長させたカーボンナノチューブの走査電子顕微鏡写真である。図3は、触媒を蒸着した電極用基板を用い、約600°Cで炭化水素ガスを温度だけによって熱分解させて約20分間成長させたカーボンナノチューブの写真である。ここでは、NH<sub>3</sub>ガスによる約7分間の前処理過程を経ており、成長圧力は約5.5Torrであり、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>及びNH<sub>3</sub>ガスを使用した。これは、一般的な熱化学蒸着法により温度だけによって蒸着させたものであって、カーボンナノチューブがランダムに成長したことが分かる。図4(A)、(B)は、付着力の高いTiを先に蒸着した後、Pd薄膜を蒸着したSi基板をカーボンナノチューブ蒸着用基板と1cmの距離を隔てて平行に位置させて、Pd触媒物質を用いて触媒熱分解により成長させたカーボンナノチューブ写真である。成長温度は約600°Cであった。ここで、前記図3と比較して、NH<sub>3</sub>による前処理、成長圧力、使用ガス、カーボンナノチューブの成長時間はいずれも同一にした。但し、図3とは異なって、本発明の特徴となる触媒熱分解過程を経たものであって、Pd触媒で炭化水素ガスを効率良く触媒熱分解させた場合、カーボンナノチューブが垂直成長することが分かる。

【0021】一方、垂直成長されたカーボンナノチューブの長さは成長時間で調節でき、カーボンナノチューブの直径は形成されたグレーンの大きさによって決定される。また、成長過程中に数mTorrに圧力を低く保つために、基板に吸着された炭素粒子の拡散長さを大にして低温成長時にカーボンナノチューブの核形成を助けて究極的にはカーボンナノチューブ基板の均一度を向上させる。

【0022】このように、2段階の触媒熱分解法及びDC電圧印加過程を組み合わせた本発明による低压-DC-熱化学蒸着方法は、600°C以下の低い温度でも良質のカーボンナノチューブを大面積のSiやガラス基板上に均一に垂直成長でき、しかも長さを容易に調節できるという長所がある。

【0023】特に、触媒分解に用いられるNiやFe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金よりなるメッシュ構造物またはNiやFe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金物質が薄膜に蒸着されたメッシュ構造物などは、ガスを均一に拡散させる役目を

するので、大面積の基板にガスを均一に供給させる役割もするようになる。

〔0024〕また、電極用基板やカーボンナノチューブ成長用基板に、NiやFe、Co、Y、Pd、Pt、Auまたはこれらの合金を蒸着させるとき、TiやTiNを薄く蒸着させてSiやガラス基板とこれらの薄膜との間の吸着力を高める。600°C以下の低温成長時に、炭素粒子がカーボンナノチューブに還元されるのには十分の拡散時間が必要となるが、常圧に近い圧力下で成長する場合、主として吸着が起こって拡散時間を短くするため、特に低温では低圧成長が必須である。

{0025}

【発明の効果】このように成長された大面積のカーボンナノチューブ基板はF E Dに直接的に応用できるので、電子放出のためのターン-オン電圧を下げ、しかも工程を単純化できるほか、生産コストも格段に節減できる。さらには、電極用基板ホルダー及びカーボンナノチューブ

さらには、電極用基板ホルダー及びカーボンナノチューム

\* プ成長用基板ホルダー上に電極用基板及びカーボンナノチューブ成長用基板を何枚かずつ同時に載置可能に考慮して生産性を増大できるという長所がある。

### 【図面の簡単な説明】

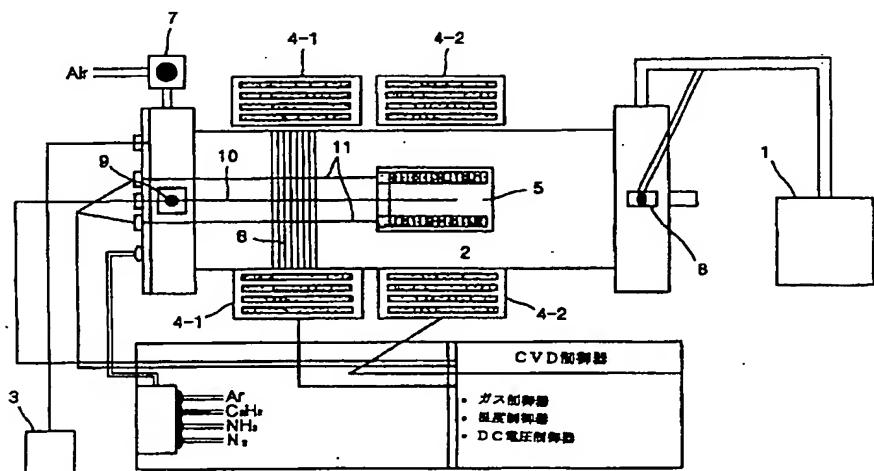
【図1】本発明によるカーボンナノチューブ垂直配向合成方法に用いられる触媒熱分解、DC電圧印加装置を含む熱化学蒸着装置の概略図である。

【図2】本発明により電極用基板及びカーボンナノチューブ成長用基板を所定距離だけ離隔させて触媒熱分解を通じてカーボンナノチューブを垂直成長させることを示した概略図である。

【図3】(A)、(B)は、温度だけによって熱分解させて成長させた従来の技術によるカーボンナノチューブを示したSEM写真である。

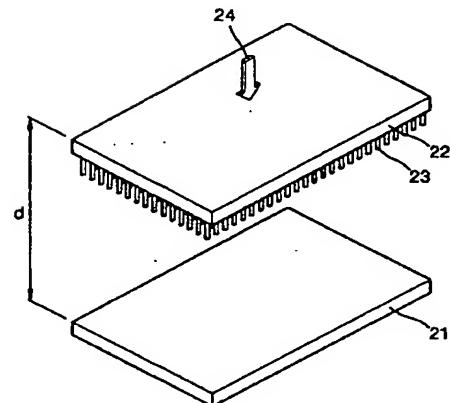
【図4】(A)、(B)は、本発明により垂直成長させたカーボンナノチューブを示したSEM写真である。

(图1)



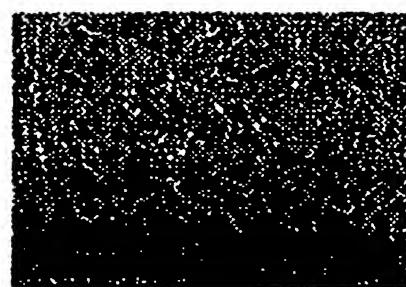
【図2】

(A)



【図3】

(従来の技術)



(B)

(従来の技術)



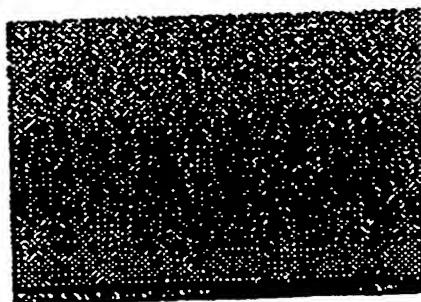
BEST AVAILABLE COPY

(7)

特開2001-303250

〔図4〕

(A)



(B)



---

フロントページの続き

(72)発明者 李 永 ▲照▼

大韓民国 全羅北道 全州市 徳津区 松  
川洞 536番地 双龍アパート 201棟  
604号

(72)発明者 李 来 成

大韓民国 ソウル特別市 麻浦区 城山洞  
450番地 市営アパート 2棟 1305号

(72)発明者 金 鍾 ▲民▼

大韓民国 京畿道 水原市 八達区 靈通  
洞 965-2番地 シンナムシル信元アバ  
ート 641棟 1801号